

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

(11) 891600

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 28.04.80 (21) 2915805/23-04

(51) М. Кл.³

с присоединением заявки № -

С 07 С 1/06
С 07 С 9/02

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.12.81. Бюллетень № 47

(53) УДК 547.211.
.07(088.8)

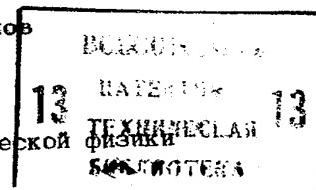
Дата опубликования описания 23.12.81

(72) Авторы
изобретения

В. В. Стрелец, В. Н. Царев и О. Н. Ефимов

(71) Заявитель

Отделение Ордена Ленина института химической
АН СССР



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C_1-C_3

Изобретение относится к способу получения углеводородов C_1-C_3 из окиси углерода.

В связи с возрастающей потребностью в углеводородном сырье для химической промышленности и в новых источниках топлива большой интерес представляет поиск катализаторов для синтеза углеводородов из ненефтяного сырья, в частности, окиси углерода, которую можно получить в больших количествах газификацией угля.

Известно получение углеводородов C_1-C_4 из окиси углерода и водорода по способу Фишера-Тропша, используя в качестве катализаторов никель, железо, кобальт или их карбиды. Синтез проводят при $250-450^{\circ}\text{C}$ и давлении 100-700 атм.

Высокую температуру и давление, необходимые для проведения синтеза, можно снизить, если использовать в качестве катализатора комплексы металлов платиновой группы. В частности, окись углерода восстанавливать водородом при атмосферном давлении 150°C и соотношении

$\text{CO:H}_2=1:3$ в расплаве AlBr_3+Al в присутствии катализатора $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$. Катализатор делает 22 оборота в течение 10 ч [2].

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения углеводородов C_1-C_3 путем восстановления окиси углерода при нагревании с использованием в качестве катализатора соединения переходного металла в органическом растворителе. Окись углерода восстанавливают водородом в присутствии катализаторов-карбонильных комплексов $\text{Jr}(\text{CO})_n$ или $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. Реакцию проводят в среде органического растворителя (толуола) при $130-160^{\circ}\text{C}$ и давлении 2 атм. Основным продуктом реакции является метан. При введении в раствор триренилфосфина, который образует новый комплекс, в продуктах реакции помимо метана найдены этиан и пропан [3].

Недостатками известного способа являются относительно высокая температу-

реакции и использование в качестве катализатора дорогих и труднодоступных соединений металлов платиновой группы.

Цель изобретения -- упрощение технологии процесса, заключающееся в смягчении температурного режима и использовании в качестве катализатора более доступных соединений.

Поставленная цель достигается способом получения углеводородов C_4-C_3 путем восстановления окиси углерода амальгамой натрия в органическом растворителе - диметилформамиде (ДМФА) или диметилацетамиде (DMA) при $8-80^{\circ}\text{C}$ и давлении 0,15 - 1 атм с использованием в качестве катализатора циклопентадиенилдихлорида ванадия или ниobia.

Способ осуществляют при интенсивном перемешивании раствора. Для поддержания постоянной щелочности раствора вводят фенолы или диэтилбарбитуровую кислоту.

Пример. 4 мл раствора, содержащего $2 \cdot 10^{-8}$ моль дициклопентадиенилванидийдихлорида (Cp_2VCl_2) в ДМФА и $4 \cdot 10^{-4}$ моль диэтилбарбитуровой кислоты встряхивают в стеклянном сосуде емкостью

60 мл в присутствии 0,7 мл 0,2%-ной амальгамы натрия под давлением окси углерода 0,15 атм при 8°C в течение 25 мин. Газовую fazу анализируют на содержание углеводородов хроматографически с ионопламенным детектором на колонке, заполненной окисью алюминия 0,25-0,5 мм при длине колонки 3 м, внутреннем диаметре 3 мм, 110°C и скорости газоносителя гелия $25 \text{ см}^3/\text{ч}$.

В продуктах реакции обнаружены, %: метан ($5,2 \cdot 10^{-8}$ моль) 86; этан ($6 \cdot 10^{-8}$ моль) 9,5; этилен ($6 \cdot 10^{-9}$) 1; пропан ($1,2 \times 10^{-8}$ моль) 2 и пропилен ($1 \cdot 10^{-8}$ моль) 1,5, что составляет около 30 циклов в расчете работы катализатора на сумму образующихся углеводородов и удельная скорость образования основного продукта - метана составляет $1,04 \text{ моль CH}_4 \text{ моль катализатора} \cdot \text{мин}$.

В таблице показаны результаты синтеза углеводородов при восстановлении окси углерода (при давлении 0,15 атм) 0,7 мл амальгамы натрия (0,2 вес.% натрия) в ДМФА и DMA в присутствии 4×10^{-4} моль доноров протонов.

Опыт №	Катализатор	Абсолютное количество образующихся продуктов, моль 10 ⁷	Растворитель	Донор протонов	Температура, °C	Время реакции, мин	Углеводороды, моль 10 ⁷ (%)			Число ник-лов	Удельная скорость образования CH ₄ , моль CH ₄ /1 моль катали-затора, мин
								ΣC_2^- -этан + + этилен	ΣC_3^- -пропан + + пропилен		
2	Cp ₂ -Cl ₂	2	ДМФА	Дигитил-бербитур-ровая кислота	40	15	10,2 (92)	0,5 (4,5)	0,4 (3,5)	5,6	0,34
3	Cp-OCl ₂	2	DMA	то же	20	10	12 (68)	5 (29)	0,5 (3)	8,8	0,6
4	Cp ₂ NbCl ₂	0,4	DMA	η-Крезол	20	10	2,2 (74)	0,7 (23)	0,1 (3)	7,5	0,55
5	Cp ₂ Cl ₂	2	ДМФА	Фенол	80	10	7,7 (85)	1,2 (13)	0,2 (2)	4,6	0,39

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения углеводородов C_4-C_8 путем восстановления окиси углерода при нагревании с использованием в качестве катализатора соединения переходного металла в среде органического растворителя, отличающейся тем, что, с целью упрощения технологии процесса, в качестве соединения переходного металла используют циклопентадиенидихлорид ванадия или ниобия и восстановление проводят амальгамой натрия в среде диметилформамида или диметилацетамида при 8–80°C и давлении 0,15–1 атм.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. L.Vanicek." Каталитический синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. "Catalysis Reviews." 1976, т. 14, № 2, с. 153–191.

3

2. Лапидус А. Л. и др. Синтез алифатических углеводородов из CO и H₂ на родийкомплексных катализаторах. Известия АН СССР (серия химическая), 1980, № 2, с. 335.

10

3. K.D.Jordan, J.A.Michej dd, P.D.Burrow Metal Clusters in Catalysis. IV.Catalytic Hydrogen Reduction of Carbon Monoxide to Alkanes. J.Amer.Chem.Soc. 1976, 98, p. 1296 (прототип).

15

Составитель Л. Боброва

Редактор Т. Киселева Техред А. Ач

Корректор В. Бутяга

Заказ 11138/30 Тираж 446

Подписьное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ШПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4